

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-156978

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 1/02

B 3 2 B 1/02

27/00

27/00

H

27/28

1 0 2

27/28

1 0 2

27/32

1 0 1

27/32

C

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-259518

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月25日

(31) 優先権主張番号 特願平8-263282

(32) 優先日 平8(1996)10月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 重本 博美

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化

学工業株式会社内

(72) 発明者 河内 秀史

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化

学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 多層プラスチック容器

(57) 【要約】

【課題】 ガソリンやガソホールと接触しても十分な接着強度を保ち、長期の耐久性に優れ、また高温時の接着強度も優れた、自動車燃料タンクとして好適に用いられる多層プラスチック容器を提供すること。

【解決手段】 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されており、ASTM D1238(190℃、荷重2160g)に準じて測定したメルトフローレート(MFR)が0.1~3.0g/10分であり、密度が0.920~0.930g/cm<sup>3</sup>でありそして90℃でn-デカン不溶分が2~40重量%の配合物からなる変性エチレン重合体組成物からなる層を有する多層プラスチック容器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン樹脂の層（B）、変性エチレン重合体組成物の層（A）、並びにエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物およびポリアミド樹脂よりなる群から選ばれる樹脂の層（C）が少なくとも且つこの順序で存在する積層体からなる多層プラスチック容器であって、上記層（A）の変性エチレン重合体組成物が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されており、ASTM D1238（190℃、荷重2160g）に準じて測定したメルトフローレート（MFR）が0.1～3.0g/10分であり、密度が0.920～0.930g/cm<sup>3</sup>でありそして90℃でn-デカン不溶分が2～40重量%である、ことを特徴とする多層プラスチック容器。

【請求項2】 層（B）のポリエチレン樹脂がエチレンのホモポリマーまたはエチレンと炭素数3～10の $\alpha$ -オレフィンとのコポリマーである、請求項1の多層プラスチック容器。

【請求項3】 層（A）の変性エチレン重合体組成物が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性され且つ密度が0.930～0.980g/cm<sup>3</sup>の変性エチレン重合体（A1）2～30重量%と密度0.910～0.929g/cm<sup>3</sup>の未変性エチレン重合体（A2）70～98重量%の配合物からなる請求項1の多層プラスチック容器。

【請求項4】 層（C）におけるエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物がエチレン含有率15～70モル%のエチレン酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるケン化度90～100%の重合体である、請求項1の多層プラスチック容器。

【請求項5】 層（C）におけるポリアミド樹脂がナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン11、MXDナイロン、アモルファスナイロンおよび共重合ナイロンよりなる群から選ばれる請求項1の多層プラスチック容器。

【請求項6】 層（B）と層（A）との間にリグラインド層がさらに存在する、請求項1の多層プラスチック容器。

【請求項7】 リグラインド層が多層プラスチック容器の粉砕物からなる、請求項6の多層プラスチック容器。

【請求項8】 請求項1の多層プラスチック容器からなる自動車用燃料タンク。

【請求項9】 請求項1の多層プラスチック容器の自動車燃料タンクとしての使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層プラスチック容器に関する。さらに詳しくは、ガソリンやガソール（ガソリンとアルコールの混合物）と接触しても層間接着強度の低下が少なく、層間接着性、衝撃落下強度、さ

らには高温時の層間接着性にも優れ、自動車のガソリンタンクとして好適に使用できる多層プラスチック容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエチレン層、接着剤層、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物層（以下、EVOHと略記することがある）並びにポリエチレン樹脂、接着剤およびエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物の混合物層からなる多層積層構造物は知られている。またこの多層積層構造物の接着剤層として、一部もしくは全体が酸無水物で変性されたエチレン重合体からなる組成物を用いることも公知である（特開昭60-189429号公報参照）。しかしながら、このような従来公知の変性エチレン重合体からなる組成物では接着層間の接着強度が特にガソリンやガソールと接触すると必ずしも十分でないことがあり、一方、変性エチレン重合体の密度が低い場合、ガソリン浸漬時に膨潤が発生し、また、高温時の接着強度が低いことがあった。一方、変性エチレン系重合体の密度が高いとEVOHとの接着強度が低下し、また接着強度が不安定になることがあった。

## 【0003】

【発明が解決すべき課題】 本発明の目的は、新規な多層プラスチック容器を提供することにある。本発明の他の目的は、ガソリンやガソールと接触しても十分な接着強度を保ち、長期の耐久性に優れ、また高温時の接着強度も優れた、自動車燃料タンク用として好適な多層プラスチック容器を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、ポリエチレン樹脂の層

（B）、変性エチレン重合体組成物の層（A）、並びにエチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物およびポリアミド樹脂よりなる群から選ばれる樹脂の層（C）が少なくとも且つこの順序で存在する積層体からなる多層プラスチック容器であって、上記層（A）の変性エチレン重合体組成物が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されており、ASTM D1238（190℃、荷重2160g）に準じて測定したメルトフローレート（MFR）が0.1～3.0g/10分であり、密度が0.920～0.930g/cm<sup>3</sup>でありそして90℃でn-デカン不溶分が2～40重量%である、ことを特徴とする多層プラスチック容器によって達成される。本発明の多層プラスチック容器はポリエチレン樹脂の層（B）、変性エチレン重合体組成物の層（A）、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物またはポリアミド樹脂よりなる樹脂層（C）が少なくとも且つこの順序で存在する積層体からなる。

【0005】 本発明の多層プラスチック容器の最大の特徴の1つは、層（A）の変性エチレン重合組成物が不飽

和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性され且つASTM D1238 (190℃、荷重2160g) に準じて測定したメルトフローレート (MFR) が0.1~3.0g/10分であり、ASTM D1505に従って測定した密度が0.920~0.930g/cm<sup>3</sup>であり且つ90℃でn-デカン不溶分が2~40重量%である変性エチレン重合体組成物で形成されていることにある。

【0006】本発明におけるエチレン重合体とは主としてエチレン単位から構成される結晶性の樹脂である。エチレン単位は、好ましくは70ないし100モル%、特に好ましくは90ないし98モル%からなる。本発明におけるエチレン重合体を構成するエチレン以外のモノマーとしては、炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンおよびこれらの2つ以上の組み合わせ等を挙げることができる。

【0007】このようなエチレン重合体は、それ自体公知の方法、例えば高圧法あるいはチーグラ-型のTi系触媒、Co系触媒、あるいはメタロセン系触媒等を用いる低圧法によって製造することができる。本発明におけるエチレン重合体組成物は上記エチレン重合体の2種類以上の組成物から形成されている。また本発明で用いるエチレン重合体組成物は組成物の一部もしくは全部が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性されている。

【0008】不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、例えばアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸 (エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-ジカルボン酸) 等の不飽和カルボン酸；またはその誘導体、例えば酸ハライド、アミド、イミド、無水物、エステル等が挙げられる。かかる誘導体の具体例としては、例えば塩化マレイル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等が挙げられる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好ましく用いられる。

【0009】上記重合体組成物におけるグラフト変性された不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の含有量は、好ましくは0.001~10重量%であり、より好ましくは0.002~1重量%である。グラフト変性された不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の含有量が低すぎると、接着力が十分でなく、高すぎると架橋反応が起こりやすくなり品質が安定し難くなる。

【0010】本発明で用いる変性エチレン重合体組成物は、ASTM D1238 (190℃、荷重2160

g) に準じて測定したメルトフローレート (MFR) が、好ましくは0.1から3.0g/10分であり、より好ましくは0.5~2.0g/10分である。MFRが低すぎると成形性が悪化する傾向があり、高すぎてもその傾向がある。

【0011】また、本発明で用いる変性エチレン重合体組成物の密度は、0.920~0.930g/cm<sup>3</sup>であり、好ましくは0.922~0.928g/cm<sup>3</sup>である。密度が低すぎるとガソリンによる膨潤により機械的強度を失い易く、また、80℃以上の高温での層間接着力が悪くなる傾向がある。一方、高すぎると層間接着力が不安定となり易い。

【0012】さらに本発明で用いる変性エチレン重合体組成物は90℃でn-デカン不溶分が2~40重量%、好ましくは3~30重量%、特に好ましくは5~20重量%である。n-デカン不溶分が多すぎると、接着力が安定し難く、n-デカン不溶分が少なすぎると、組成物のガソリンに対する膨潤量が多くなり、機械強度を失い易く、また高温時の接着強度も悪くなり易い。

【0013】なお、本発明におけるn-デカン不溶分の量は、変性エチレン重合体組成物を140℃のn-デカン中に完全溶解した後、90℃まで降温して析出してきた成分を熱時ろ過することにより得られる値 (重量%) である。本発明で用いる変性エチレン重合体組成物は、例えば変性エチレン重合体 (A1) と未変性エチレン重合体 (A2) とからなる組成物であってもよい。上記変性エチレン重合体 (A1) は、エチレン重合体を不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性したものである。変性エチレン重合体 (A1) の密度は、0.930~0.980g/cm<sup>3</sup>であり、好ましくは0.940~0.970g/cm<sup>3</sup>であることが望ましい。この範囲の密度の変性エチレン重合体 (A1) を用いることにより耐熱接着性の優れた組成物が得られやすい。

【0014】変性エチレン重合体 (A1) にグラフトする不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、前記変性エチレン重合体組成物で例示した化合物と同じ化合物を用いることができる。変性エチレン重合体 (A1) へのグラフト率は、好ましくは0.01~10重量%であり、より好ましくは0.02~5重量%である。グラフト率が低すぎると、接着力が十分でなく、高すぎると架橋反応が起こりやすくなり品質が安定し難くなる。

【0015】不飽和カルボン酸もしくはその誘導体でグラフト変性した変性エチレン樹脂 (A1) のメルトフローレート (MFR) は、好ましくは0.01~3.0g/10分、より好ましくは0.05~1.5g/10分である。メルトフローレートはASTM D1238 (190℃、荷重2160g) に準じて測定した。メルトフローレートが0.01g/10分より低いと通常の押出成形が困難になり成形時、圧力が上昇して成形機械の限界圧力を越え易い。また、3g/10分を越えると厚薄の

10

20

30

40

50

均一性が不良になり易く、また分子量が低下して落下衝撃強度が低下し易くなる。

【0016】未変性エチレン重合体(A2)は、密度0.910~0.940g/cm<sup>3</sup>を有し、好ましくは0.915~0.935g/cm<sup>3</sup>を有する。密度が低すぎると、ガソリンにより膨潤して機械強度を損い易く、密度が高すぎると接着力が安定して発現でき難くなる。

【0017】未変性エチレン重合体(A2)のMFRは、好ましくは0.01~10g/10分であり、より好ましくは0.10~5g/10分である。MFRが高すぎると、成形性が悪化する傾向を示す。このMFRもASTM D1238(190℃、荷重2160g)に準じて測定した。本発明で用いる90℃でn-デカン不溶分が2~30重量%の変性エチレン重合体組成物は、例えば、上記エチレン重合体(A1)2~30重量%と上記未変性エチレン重合体(A2)70~98重量%を配合することにより製造することができる。。

【0018】この場合、変性エチレン重合体(A1)と未変性エチレン重合体(A2)の組成物は、それ自体公知の方法、例えば重合体(A1)および(A2)を押出機、バンバリーミキサー等を用いて熔融状態で混練するか、あるいは溶媒の存在下で攪拌混合することによって調製することができる。本発明で用いられる変性エチレン重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、例えばその他の重合体、ゴムあるいは種々の添加剤を含有させることができる。

【0019】本発明の多層プラスチック容器はポリエチレン樹脂の層(B)を有する。本発明におけるポリエチレン樹脂とは、ホモポリマー(エチレン単独重合体)あるいはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのランダムコポリマー(共重合体)であることができる。 $\alpha$ -オレフィンとの共重合割合は、10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等を好ましいものとして挙げることができる。

【0020】本発明におけるポリエチレン樹脂のメルトフローレート(MFR)は好ましくは0.01~3.0g/10分、より好ましくは0.05~1.5g/10分であり、密度は好ましくは0.940~0.980g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.950~0.970g/cm<sup>3</sup>である。メルトフローレートが上記範囲より大きいと積層物を大型成形品にした際の衝撃強度が十分でなくなる。また、ブロー成形性が劣り、大型ブロー成形品を成形できにくくなる。一方、メルトフローレートが上記範囲より小さいと押出し成形が難しい傾向がある。密度が上記範囲より低いとガソリン透過性が劣り、ガソリンタンクとして好ましくない。

【0021】本発明の多層プラスチック容器における重

合体層(C)は、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物またはポリアミド樹脂からなる。エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物は、好ましくはエチレン含有率15~70モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られるケン化度90~100%の重合体である。エチレン含有率が15モル%未満のケン化物(エチレン-ビニルアルコール共重合体)は、融点と分解温度が接近しており、エチレン重合体中に細かく分散させることが困難になる。また、エチレン含有率が大きくなりすぎると、バリアー性が低下し本発明の目的に沿わなくなる。

【0022】また、ポリアミド樹脂としては、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン11、MXDナイロン、アモルファスナイロン、共重合ナイロン等が好適に用いられる。本発明の多層プラスチック容器は、上記のとおりポリエチレン樹脂の層(B)、変性エチレン重合体組成物の層(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物またはポリアミド樹脂の層(C)を上記順序で有する積層体からなる。

【0023】また、本発明の多層プラスチック容器を構成する積層体では、ポリエチレン樹脂の層(B)と変性エチレン系重合体組成物の層(A)との間に、リグラインド層(D)をさらに存在させることができる。(D)層のリグラインド層とは、(A)層(B)層および(C)層を含む層が混在している該多層体の不要部分または該多層体の回収品を粉砕し、必要であればさらに押出機等で熔融混練して得た組成物からなり、多層プラスチック容器の目的を損なわない範囲で混在させることができる。また、リグラインド層(D)は上記回収樹脂のみからなる必要はなく、それに例えば(B)層に用いたポリエチレン樹脂をブレンドして機械物性を向上させることもできる。

【0024】本発明の多層積層構造物を構成する上記樹脂(A)、(B)、(C)および(D)には、本発明の目的を損なわない範囲で、充填剤、安定剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤等の自体公知の添加剤を配合することができる。

【0025】本発明の多層プラスチック容器の層構成としては、ポリエチレン樹脂の層(B)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の層、ポリエチレン樹脂の層(B)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリアミド樹脂の層(C)の三層構造のみならず、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の層、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリアミド樹脂の層(C)、ポリエチレン樹脂の層(B)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)、ポリエチレン樹脂の層(B)/変性

10

20

30

40

50

エチレン重合体組成物の層(A)/ポリアミド樹脂の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)の4層構造、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリアミド樹脂の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)、ポリエチレン樹脂の層(B)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物の層/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリエチレン樹脂の層(B)、ポリエチレン樹脂の層(B)/変性エチレン重合体組成物の層(A)、/ポリアミド樹脂の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリエチレン樹脂の層(B)の5層構造、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリアミド樹脂の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリエチレン樹脂の層(B)の6層構造、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物の層/変性エチレン重合体組成物の層(A)/リグラインド層(D)/ポリエチレン樹脂の層(B)、ポリエチレン樹脂の層(B)/リグラインド層(D)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/ポリアミド樹脂の層(C)/変性エチレン重合体組成物の層(A)/リグラインド層(D)/ポリエチレン樹脂の層(B)の7層構造等の層構造を取り得る。

【0026】本発明の多層プラスチック容器は、例えば、(A)層の樹脂、(B)層の樹脂、(C)層の樹脂および必要に応じてさらに(D)層の樹脂をそれぞれ溶融しうる複数の押出機を用いて、各樹脂を溶融積層した後押出機の先端から溶融バリソンとして共押出し、そして該バリソンを金型で囲繞した後にバリソン内部に加圧流体を注入して所定の形状に成形し、次いで冷却固化した後に取り出す、公知の共押出ブロー成形法で製造することができる。

【0027】本発明の多層プラスチック容器は、ガソリンバリアー性が優れ、耐衝撃強度が高く、かつ優れた層間接着力と耐久性、耐熱接着性を示すので、特に自動車等の燃料タンクとして好適に使用できる。次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例になんら制約されるものではない。

#### 【0028】実施例1

(B)層：エチレンに由来する重合単位が99.8モル

%であり、密度 $0.955\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238に準じて $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $0.03\text{ g/10分}$ である高密度ポリエチレンを押出機から $230^\circ\text{C}$ で押し出しベレットとして得た。

(C)層：エチレン含量32モル%、同上のメルトフローレートが $1.3\text{ g/10分}$ のエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物(クラレ(株)製 商品名エパールF101)を押出機から $210^\circ\text{C}$ で押し出した。

(D)層：(A)、(B)、(C)層からなるブロー成形品のバリをクラッシャーにて粉碎したものを $230^\circ\text{C}$ で押し出しベレットとして得た。

【0029】(A)層：エチレンに由来する重合単位が98.8モル%であり、4-メチル-1-ペンテン1.2モル%をモノマーとする密度 $0.950\text{ g/cm}^3$ のエチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体に、無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)

(密度は $0.948\text{ g/cm}^3$ 、ASTM D1238に準じて $190^\circ\text{C}$ で測定したメルトフローレートが $0.5\text{ g/10分}$ )30重量%と、エチレンに由来する重合単位が96.0モル%であり、1-ブテン4.0モル%をモノマーとする密度 $0.920\text{ g/cm}^3$ 、メルトフローレート $1.5\text{ g/10分}$ のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(A2)70重量%をヘンシェルミキダーで混合後、押出機で溶融混練し、ベレット化して変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物をベレットとして得た。

【0030】得られた変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物の密度は $0.928\text{ g/cm}^3$ 、メルトフローレートは $1.2\text{ g/10分}$ であった。変性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体組成物8gを秤量し、500mlのn-デカンに $145^\circ\text{C}$ で完全に溶解させた後、 $90^\circ\text{C}$ まで $25^\circ\text{C/hr}$ の条件で降温した。さらにそのまま溶液を $90^\circ\text{C}$ の状態に保ったまま16時間保持した後、 $90^\circ\text{C}$ に保温されたロートで熱時ろ過し、析出物をろ別した。析出物は、 $60^\circ\text{C}$ 、窒素気流中の減圧乾燥材にて24時間乾燥した後、秤量したところ、n-デカン不溶成分は30重量%であることがわかった。

【0031】上記各ベレットを用いて、(B)層/(A)層/(C)層/(A)層/(D)層/(B)層をこの順序で共押出ブローダイ(ダイ温度 $230^\circ\text{C}$ に設定)よりバリソンとして押出し、金型で挟んだ後に $5\text{ kg/cm}^2$ の圧縮空気をバリソン内に吹き込み、冷却後取り出すことにより肉厚構成 $1/0.2/0.2/0.2/0.8/1\text{ mm}$ で直径80mm、高さ200mm、内容物500mlのボトルを成形した。ボトル側面より15mm巾でサンプルを切り出し、接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力を室温、 $60^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ および $100^\circ\text{C}$ の恒温槽内で測定した。剥離試験の測定方法はT-

剥離法、剥離速度50mm/分である。接着力の測定結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例2

実施例1において変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)の代わりに1-ブテンに由来する重合単位が0.3モル%であり且つ密度0.965g/cm<sup>3</sup>のエチレン・1-ブテン共重合体に無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした、表1に示す性質を持つ変性エチレン重合体(A1)(MFR0.9g/10分)を使用した。この変性エチレン重合体(A1)15重量%と実施例1で用いたのと同じ未変性のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(エチレンに由来する重合単位が96.0モル%であり、1-ブテン4.0モル%をモノマーとする密度0.920g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート1.5g/10分の重合体)(A2)85重量%とを熔融混合して変性エチレン重合体組成物を得た。このもののn-デカン不溶成分量は16重量%であった。

【0033】この変性エチレン重合体組成物を用いて実施例1と同様にして多層プラスチック容器を得た。この多層プラスチック容器の接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力の測定結果を表1に示した。

#### 【0034】実施例3

実施例1において変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)の代わりにエチレンに由来する重合単位が99.0モル%であり4-メチル-1-ペンテン1.0モル%をモノマーとする密度0.945g/cm<sup>3</sup>のエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体に無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)(MFR0.7g/10分)25重量%と実施例1で用いたのと同じエチレン・1-ブテンランダム共重合体(A2)75重量%とを熔融混練することにより変性エチレン重合体組成物を得た。この変性エチレン重合体組成物のMFRは1.2g/10分、密度は0.925g/cm<sup>3</sup>、n-デカン不溶成分量は26%であった。

【0035】この変性エチレン重合体組成物を用いて実施例1と同様にして多層プラスチック容器を得た。この多層プラスチック容器の接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力の測定結果を表1に示した。

#### 【0036】比較例1

実施例1において変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)の代わりに、密度が0.915g/cm<sup>3</sup>のエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体に無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(MFR0.5g/10分)を用いた他は実施例1と同様にして、多層プラスチック容器を得た。得られた変性エチレン重合体組成物の性質、およびこの多層プラスチック容

器の接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力の測定結果を表1に示した。

#### 【0037】比較例2

実施例1において変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)の代わりに、密度が0.919g/cm<sup>3</sup>のエチレン・1-ブテン共重合体に無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした表1に示した性質の変性エチレン重合体(A1)を用い、その他は実施例1と同様の操作を行った。得られた変性エチレン重合体組成物の性質、およびこの多層プラスチック容器の接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力の測定結果を表1に示した。

#### 【0038】比較例3

実施例1で用いた変性エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)の代わりに、密度が0.922g/cm<sup>3</sup>のエチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体に無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした表1に示した性質の変性エチレン重合体(A1)を用い、その他は実施例1と同様の操作を行った。得られた変性エチレン重合体組成物の性質、およびこの多層プラスチック容器の接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力の測定結果を表1に示した。

#### 【0039】比較例4

実施例1において未変性のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(A2)の代わりにエチレンに由来する重合単位が98.0モル%であり、1-ブテン2.0モル%をモノマーとする密度0.935g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート1.0g/10分のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(A2)を用いた他は実施例1と同様にして、変性エチレン重合体組成物(MFRは0.8g/10分、密度は0.938g/cm<sup>3</sup>、n-デカン不溶成分量は33%)を得た。得られた変性エチレン重合体組成物の性質、およびこの変性エチレン重合体組成物を用いる以外は実施例1と同様にして成形した多層プラスチック容器の接着樹脂((A)層)とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物層((C)層)との間の接着力の測定結果を表1に示した。

#### 【0040】比較例5

実施例1において未変性のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(A2)の代わりにエチレンに由来する重合単位が92.0モル%であり、4-メチル-1-ペンテン8.0モル%をモノマーとする密度0.910g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート2.0g/10分のエチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体(A2)を用いた他は実施例1と同様にして、変性エチレン重合体組成物(MFRは1.6g/10分、密度は0.919g/cm<sup>3</sup>、n-デカン不溶成分量は1重量%未満)を得

た。得られた変性エチレン重合体組成物の性質、およびこの変性エチレン重合体組成物を用いる以外は実施例1と同様にして成形した多層プラスチック容器の接着樹脂（（A）層）とエチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物\*

\*層（（C）層）との間の接着力の測定結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
変性ポリエチレン樹脂 (A1)	モノマー	4MP-1	1-ブテン	4MP-1	4MP-1	1-ブテン	4MP-1	1-ブテン	1-ブテン
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.948	0.963	0.943	0.915	0.919	0.922	0.948	0.919
	重量%	30	15	25	30	30	25	30	30
変性ポリエチレン樹脂 組成物	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.928	0.925	0.925	0.917	0.919	0.920	0.938	0.913
	MFR (g/10分)	1.2	1.3	1.2	1.1	1.2	1.3	0.8	1.6
	n-デカン不溶分 (%)	30	16	26	<1	1	2	33	<1
剥離強度 (g/15mm)	室温	8000	7800	8600	8000	8700	8500	4800	8800
	60℃	7100	6600	8000	6000	6800	6000	3400	4800
	80℃	6200	6000	7400	1800	2000	2600	2800	2200
	100℃	5000	5300	4500	1000	1400	2000	2500	1300

ポリエチレン樹脂 (A2) : 実施例1、2、3、比較例1、2、3はエチレンに由来する重合単位が96.0モル%であるエチレン・1-ブテン共重合体 (密度0.920g/cm<sup>3</sup>、MFR=1.5g/11分) を用いた。  
比較例4ではエチレンに由来する重合単位が98.0モル%であるエチレン・1-ブテン共重合体 (密度0.935g/cm<sup>3</sup>、MFR=1.0g/10分) を用いた。  
比較例5ではエチレンに由来する重合単位が92.0モル%であるエチレン・4-メチルペンテン-1共重合体 (密度0.910g/cm<sup>3</sup>、MFR=2.0g/10分) を用いた。  
また、表1中、4MP-1は4-メチルペンテン-1の略称である。

【0042】

※れ、また高温時の接着強度も優れた、自動車燃料タンクとして好適に用いられる多層プラスチック容器が提供される。

【発明の効果】本発明によれば、ガソリンやガソールと接触しても十分な接着強度を保ち、長期の耐久性に優※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 27/34

B 3 2 B 27/34

B 6 0 K 15/03

F 0 2 M 37/00

3 0 1

F 0 2 M 37/00

3 0 1

B 6 0 K 15/02

A

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成15年7月15日(2003.7.15)

【公開番号】特開平10-156978

【公開日】平成10年6月16日(1998.6.16)

【年通号数】公開特許公報10-1570

【出願番号】特願平9-259518

【国際特許分類第7版】

B32B 1/02  
27/00  
27/28 102  
27/32  
101  
27/34

B60K 15/03  
F02M 37/00 301

【F1】

B32B 1/02  
27/00 H  
27/28 102  
27/32 C  
101  
27/34  
F02M 37/00 301  
B60K 15/02 A

【手続補正書】

【提出日】平成15年4月14日(2003.4.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】(A)層：エチレンに由来する重合単位が98.8モル%であり、4-メチル-1-ペンテン1.2モル%をモノマーとする密度0.950g/cm<sup>3</sup>のエチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体に、無水マレイン酸を0.9重量%グラフトした変性エ

チレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(A1)

(密度は0.948g/cm<sup>3</sup>、ASTM D1238に準じて190℃で測定したメルトフローレートが0.5g/10分)30重量%と、エチレンに由来する重合単位が96.0モル%であり、1-ブテン4.0モル%をモノマーとする密度0.920g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート1.5g/10分のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(A2)70重量%をヘンシェルミキサーで混合後、押出機で熔融混練し、ペレット化して変性エチレン・α-オレフィン共重合体組成物をペレットとして得た。